

(2)

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08167536 A

(43) Date of publication of application: 25.06.96

(51) Int. Cl

H01G 4/12**// C04B 35/64**

(21) Application number: 06333042

(71) Applicant: TDK CORP

(22) Date of filing: 14.12.94

(72) Inventor: KOSAKA YOSHIO
SAWAMURA KENTARO
TAKAHASHI TORU(54) MANUFACTURE OF COPPER-INSIDE
ELECTRODE LAMINATED CERAMIC CAPACITOR

(57) Abstract:

PURPOSE: To lower residual carbon without oxidizing inside copper electrode by performing burnout to be performed prior to firing in the presence of copper oxide in a mixed atmosphere of steam, inactive gas and a specific amount of hydrogen while holding it at a temperature between a room temperature and a temperature less than a starting temperature of ceramic firing.

CONSTITUTION: Burnout to be performed prior to firing is performed in the presence of copper oxide in a mixed atmosphere of steam and inactive gas less than 5000ppm

while holding it at a temperature from a room temperature to a temperature less than firing starting temperature of ceramic. Oxygen supplied from copper oxide is excluded from being taken in by copper used as an inside conductor so that there is no danger of oxidation of a copper-inside electrode. Accordingly, residual carbon can be lowered with no oxidation of the inside copper electrode even in abundance treatment and especially, in the case of having a lead group composite perovskite as a dielectric, lowering of a specific dielectric constant and lowering of insulating resistance due to diffusion of residual carbon and copper oxide can be prevented.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(2)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-167536

(43)公開日 平成8年(1996)6月25日

(51) Int.Cl.
H 01 G 4/12
// C 04 B 35/64

識別記号 364

F I

技術表示箇所

C 04 B 35/64

L

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 7 頁)

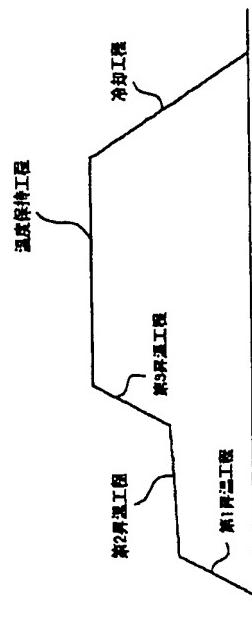
(21)出願番号	特願平6-333042	(71)出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋一丁目13番1号
(22)出願日	平成6年(1994)12月14日	(72)発明者	小坂 嘉男 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ ーディーケイ株式会社内
		(72)発明者	澤村 建太郎 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ ーディーケイ株式会社内
		(72)発明者	高橋 徹 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ ーディーケイ株式会社内
		(74)代理人	弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 銅内部電極積層セラミックコンデンサの製造方法

(57)【要約】

【構成】 銅内部電極積層セラミックコンデンサの製造方法は、銅を内部電極とする積層セラミックコンデンサの製造方法において、焼成に先だって行なうバーンアウトを、酸化銅の存在下、水蒸気と不活性ガスと5000 ppm以下の水素との混合雰囲気で、室温からセラミックの焼成開始温度未満の温度に保持して行なうことを特徴とする。

【効果】 本発明では、酸化銅の存在下、水蒸気と不活性ガスと5000 ppm以下の水素との混合雰囲気中でバーンアウトを行なうようにしたので、セラミック中のバインダーのバーンアウトの初期および中期の熱分解温度領域で酸素が必要となると、上記酸化銅が自動的に酸素を供給し、低中温領域のバーンアウトを促進させる効果がある。また、上記酸化銅から供給された酸素は、内部導体として用いられた銅には、取り込まれることないので、銅内部電極が酸化してしまうおそれがない。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅を内部電極とする積層セラミックコンデンサの製造方法において、焼成に先だって行なうバーンアウトを、酸化銅の存在下、水蒸気と不活性ガスと $5\text{~}0.00\text{ppm}$ 以下の水素との混合雰囲気で、室温からセラミックの焼成開始温度未満の温度に保持して行なうこととを特徴とする銅内部電極積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項2】 前記酸化銅の使用量を、積層セラミックコンデンサの単位体積(cm^3)当たり 0.01モル以上 とした請求項1の銅内部電極積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項3】 一回にバーンアウトを行なう積層セラミックコンデンサの総体積が 3~cm^3 以上である請求項1または2の銅内部電極積層セラミックコンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、銅内部電極積層セラミックコンデンサの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 銅を内部電極とする積層セラミックコンデンサに関しては、以前より各種の提案がなされており、誘電体として鉛系複合ペロブスカイトを使用するものとして、特公平2-60046号公報、特公平3-29019号公報、特公平6-30317号公報、特公平6-46619号公報、特開昭63-158431～158441号公報、特開平2-22806号公報等に開示されたものが知られ、誘電体としてチタン酸バリウム系を使用するものとして特開昭63-246810号公報等に開示されたものが知られ、誘電体としてチタン酸ストロンチウム系を使用するものとして特公平6-66219号公報等に開示されたものが知られている。

【0003】 これらの誘電体は何れも、銅の融点以下、かつ銅の平衡酸素分圧以下で焼成しても誘電特性の劣化なく焼結するように、低温焼結性、耐還元性を具備する工夫がなされている。

【0004】 ところで、このような積層セラミックコンデンサを製造する場合、焼成工程に先立って、セラミックスの成形の際に加えられたバインダーを酸化雰囲気中でバーンアウトすることが必要になるが、銅は極めて酸化しやすいため、バーンアウトの際に酸化物を生じ、これが誘電体中に拡散し、品質劣化の原因になる。また、このような不都合を避けるために、銅が酸化しない還元雰囲気中でバーンアウトを行うと、バインダーの分解が不十分になり残留炭素発生の原因となる。

【0005】 このような問題を解決するため、これまで内部電極の原料として銅の代わりに銅酸化物を用い、空気中でバーンアウトした後、還元処理して銅電極を形成する方法が多数提案されている(特開昭62-2033)

2

21号公報、特開昭63-15407号公報、特開昭63-15408号公報、特開昭63-250809号公報、特開昭63-254714号公報、特開昭62-265411号公報、特開昭64-89311号公報)。

【0006】 これらの方針は、バーンアウトを完全に行なうという点では極めて有力な方法であるが、還元処理の際に内部電極の収縮を伴い、誘電体との接触不良をもたらし、これにより静電容量のバラツキを生じるという欠点がある。

【0007】 他方、内部電極に銅合金を用い、銅酸化物の拡散を低減する方法も提案されているが(特開昭62-210611号公報)、銅合金は比抵抗が大きく、銅本来の好ましい低比抵抗という特性をそこなう上に、コスト高になるのを免れないという欠点がある。

【0008】 そこで、本発明者らは、鉛系複合ペロブスカイトを誘電体とし、銅を内部電極とする積層セラミックコンデンサを製造する際に、従来方法で伴う、残留炭素による比誘電率の低下、酸化銅の拡散による短寿命化、内部電極の収縮による静電容量のバラツキなどの欠点を克服し、優れた製品の積層コンデンサを得ることができる鉛系ペロブスカイト誘電体を製造することを目的とし、特開平5-90066号公報において、原料混合物に仮焼、粉碎、成形、バーンアウト、焼成の処理を施して鉛系複合ペロブスカイトからなる積層コンデンサ用誘電体を製造するに当り、バーンアウトを水素と水蒸気と不活性ガスとの混合ガス雰囲気中で行い、かつ室温から 600°C までの温度範囲で、かつ該混合ガス中の水素濃度を $0.01\sim100\text{ppm}$ の範囲に保つとともに、水素と水蒸気とのモル比を【水素/水蒸気】としたとき、式

【0009】
【数1】
 $-8 \leq 10g [\text{水素}/\text{水蒸気}] \leq -2$

【0010】 の関係が維持されるように制御することを特徴とする積層コンデンサ用誘電体の製造方法を提案した。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 上記の特開平5-90066号公報の方法は、少量処理の場合には確かに有効であるが、コンデンサのサイズが大きくなったり、処理個数が増えてくると残留炭素が減らなくなるため、混合ガスの流量を増やしたり、熱処理の保持時間を延ばしたりする必要がある。また、この対策としてバーンアウトの初期および中期に銅内部電極を酸化させない程度の濃度の酸素を導入することが考えられるが、バーンアウトの促進効果は認められるものの、安定条件が狭いため処理量に応じて厳密に酸素濃度を管理しないと銅内部電極を酸化させてしまう欠点がある。

【0012】 また、鉛系複合ペロブスカイトを誘電体とする場合には、多量処理においては、コンデンサ自身か

30

40

50

ら発生するバインダーの分解ガスにより誘電体が還元されて表面に金属鉛が析出し安定して焼成できなくなるが、この対策としてもバーンアウトの初期および中期に酸素を導入することが有効である。しかしながら、この場合、処理板に多数のコンデンサを配して焼成を行おうとすると、中央部のコンデンサと周辺部のコンデンサで有効酸素濃度範囲が異なり、中央部のコンデンサ表面に金属鉛の発生しない酸素濃度では周辺部のコンデンサの銅内部電極を酸化させてしまい均一なバーンアウトができない。

【0013】そこで、本発明は、銅を内部電極とする積層セラミックコンデンサにつき、バーンアウトを行う際、多量処理においても銅内部電極を酸化させることなく残留炭素を低下させ、特に鉛系複合ペロブスカイトを誘電体とする場合においては、中央部のコンデンサ表面に金属鉛を発生させないでバーンアウトを行い、残留炭素や酸化銅の拡散による比誘電率の低下や絶縁抵抗の低下のない高寿命の積層セラミックコンデンサを製造することができると銅内部電極積層セラミックコンデンサの製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(3)の本発明により達成される。

(1) 銅を内部電極とする積層セラミックコンデンサの製造方法において、焼成に先だって行なうバーンアウトを、酸化銅の存在下、水蒸気と不活性ガスと5000ppm以下の水素との混合雰囲気で、室温からセラミックの焼成開始温度未満の温度に保持して行なうことを特徴とする銅内部電極積層セラミックコンデンサの製造方法。

(2) 前記酸化銅の使用量を、積層セラミックコンデンサの単位体積(cm³)当たり0.01モル以上とした上記(1)の銅内部電極積層セラミックコンデンサの製造方法。

(3) 一回にバーンアウトを行なう積層セラミックコンデンサの総体積が3cm³以上である上記(1)または(2)の銅内部電極積層セラミックコンデンサの製造方法。

【0015】

【作用・効果】本発明では、酸化銅の存在下、水蒸気と不活性ガスと5000ppm以下の水素との混合雰囲気中でバーンアウトを行なうようにしたので、セラミック中のバインダーのバーンアウトの初期および中期の熱分解温度領域で酸素が必要となると、上記酸化銅が自動的に酸素を供給し、低中温領域のバーンアウトを促進させる効果がある。また、上記酸化銅から供給された酸素は、内部導体として用いられた銅には、取り込まれることがないので、銅内部電極が酸化してしまうおそれがない。

【0016】したがって、多量処理においても銅内部電極を酸化せることなく残留炭素を低下させることができ、特に鉛系複合ペロブスカイトを誘電体とする場合に

おいて、多数並置したコンデンサの全てにつき、それらの表面に金属鉛を発生させることなくバーンアウトを行い、残留炭素や酸化銅の拡散による比誘電率の低下や絶縁抵抗の低下のない高寿命の積層セラミックコンデンサを製造することができる。

【0017】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

- 【0018】本発明において、積層セラミックコンデンサ用セラミック誘電体は、鉛の融点以下、かつ銅の平衡酸素分圧以下で特性劣化なく焼結する、耐還元性低温焼結材であればよいが、具体的には鉛系複合ペロブスカイト、チタン酸バリウム系、チタン酸ストロンチウム系等のセラミックスを主成分とする。ちなみに、銅の融点は1083°Cであり、従って本発明で用いられるセラミック誘電体の焼結温度は、それより低い900～1050°C程度であることが好ましい。また、銅の平衡酸素分圧は図1に示す。
- 【0019】積層コンデンサ用誘電体として用いる上記鉛系複合ペロブスカイトは、基本的には、式Pb(Mg_{1-x}Nb_x)O₃-PbTiO₃の組成を有するものを挙げることができるが、これ以外にその組成のAサイトの成分中のPb原子の一部にCa原子を導入したものの、Bサイトの成分中にNi、W、Fe、Mg、Nb、Mnを平均原子価が四価となるように組み合わせたものなど、あるいはこれらにさらにアルカリ土類金属の酸化物、酸化銅、ケイ酸鉛などを添加したものを用いることができる。
- 【0020】上記チタン酸バリウム系セラミックスとしては、Aサイトの成分中のBa原子の一部にSr原子、Ca原子を導入し、Bサイトの成分中のTi原子の一部にZr原子を導入したものに、4BaO·Al₂O₃·2B₂O₃等のガラス成分を添加したものを挙げることができる。
- 【0021】また、チタン酸ストロンチウム系セラミックスとしては、Aサイトの成分中のSr原子の一部にPb原子、Ca原子を導入し、Bサイトの成分中のTi原子の一部にSn原子を導入したものにBi₂O₃、還元防止材を添加したものを挙げることができる。還元防止材としては、aLi₂O·bR₂O·cBaO₃·(1-a-b-c)SiO₂ (ただし、RはMg、Ca、Sr、Baのうち少なくとも一種)等のガラス成分を用いることができる。
- 【0022】上記のような材料は、それを構成する金属の酸化物、例えば、鉛系複合ペロブスカイトでは、PbO、MgO、Nb_xO₃、TiO₂、アルカリ土類金属の酸化物、Pb₂SiO₅など、あるいは焼成によりこれらの酸化物を生成しうる化合物を、最終的に所望の組成が得られる割合で混合し、仮焼したのち、得られた仮焼物を粉碎して得られる。そして、積層コンデンサはこれ

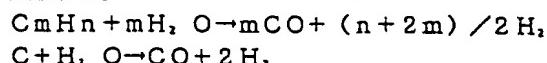
らの材料にバインダ、例えば(メタ)アクリル酸(エステル)系バインダを加え、成形し、乾燥、バーンアウトの工程を経て最後に900~1050°Cで焼成することにより製造される。そして、本発明においては、前記バーンアウトの工程を、酸化銅の存在下で、水蒸気と不活性ガスと5000ppm以下の水素との混合ガス雰囲気中で行うことが必要である。

【0023】本発明においては、バインダのバーンアウトに必要な酸素O₂を、酸化銅を用いて供給する。酸化銅としては、CuOもしくはCu₂Oを用いればよい。このような酸化銅は、バーンアウトに必要なO₂の量が不足すると、自動的に必要な量だけのO₂を排出・供給するので、雰囲気中の酸素分圧を良好に制御し、内部電極の銅を酸化させることなく、バーンアウトを有効に促進させる。酸化銅は、粉体であってもよいが、10mm(縦)×50mm(横)×10mm(厚み)程度の焼結ブロックを用いても同様の脱バインダー効果があり、粉体の場合は処理チップに接触させると付着しやすいので、むしろ焼結ブロックを用いる方がハンドリングしやすい。酸化銅の焼結ブロックを用いる場合には、処理チップをそのままこのブロック上に置くことができる。

【0024】酸化銅の量は、積層コンデンサの単位体積(cm³)当たり0.01モル以、特に0.015モルであることが好ましい。これ未満であると、バーンアウトの促進効果があまり認められなくなる。また、処理量に応じた必要な量の酸素のみがCuOもしくはCu₂Oから供給され、しかも銅内部電極を酸化させることはないので、ハンドリングの不具合を除けば、CuOもしくはCu₂Oの量に上限はない。このため、設定雰囲気に酸素を導入する場合に比べて管理が数段容易になり、かつバーンアウトの促進効果も同等以上である。さらに、鉛系複合ペロブスカイトを誘電体とする場合は、多量処理においては、コンデンサ自身から発生するバインダの分解ガスにより誘電体が還元されて表面に金属鉛が析出し安定して焼成できなくなるが、この対策として、設定雰囲気に酸素を導入する方法がある。しかしこの場合は、通常、処理板の中央部のコンデンサ表面に金属鉛の発生しない酸素濃度では周辺部のコンデンサの銅内部電極を酸化させてしまい均一なバーンアウトができない。しかし、酸化銅からの酸素を用いる場合には、必要な酸素量のみが供給されるので、全体のコンデンサのバインダを均一にバーンアウトすることができる。特に、この効果は、処理する積層コンデンサの近傍、例えば直下にCuOもしくはCu₂Oを存在させることにより、増進される。酸化銅をこのように配置するには、例えば、板状部材の上にスペーサを介して網状等の通気性に優れた処理板を配し、この処理板上に、処理すべきコンデンサをセットするとともに、上記板状部材上に酸化銅を數つめればよい。好ましくは、上記の構造を上下に数段繰り返して、多数のコンデンサの処理を行なう。具体的には、本

発明では、処理するチップコンデンサの量は、その総体積で3cm³以上であることが好ましい。この処理量の上限は特になく、しいていえば、熱処理炉の均熱部の容積で決まる。なお、本発明のバーンアウトの方法は、特に、多数のコンデンサの処理に適しているが、少量を処理する場合にも好ましく用いることができる。

【0025】上記水蒸気は、バインダ中に含まれる炭化水素やバーンアウトにより生ずる残留炭素の除去を促進する作用がある。例えば、炭化水素と炭素は、以下に示す反応式に従って水蒸気と反応し、気体となって系外に飛散する。



【0026】上記不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス等を用いることができる。

【0027】不活性ガスの流量としては、例えば130mm³/分程度の管状熱処理炉で処理する場合、0.2~1.0リットル/分程度であればよい。不活性ガスの流量をさらに増やすことは脱バインダー効果に悪影響はないが、脱

バインダー効果を促進することもなく、適量の酸化銅を存在させておけば、上記流量範囲で同等の脱バインダー効果が得られるので製造コストの面でも有利になる。また、上記水素は必ずしも用いる必要がないが、残留炭素を除去する作用があるので用いることが好ましい。なお、水素を導入する際には、雰囲気における水素濃度が、5000ppm以下、好ましくは0.01~5000ppmとなるよう導入する。水素濃度が、0.01ppm未満では、この作用が不充分になるし、一方、5000ppmを超えると、誘電体中の酸化物が還元され、例え

ば、鉛系誘電体組成物では、金属鉛を析出し、絶縁抵抗が低下してコンデンサとしての機能を果たせなくなる。

【0028】バーンアウトは、上記雰囲気中で、鉛系複合ペロブスカイト系については、図2の温度パターンで行なうことが好ましい。すなわち、昇温工程は、室温から200°C程度までの第1昇温工程、この第1昇温工程後、400°C程度までの第2昇温工程、およびこの第2昇温工程後、保持温度までの第3昇温工程の3つの工程からなることが好ましい。ここで、第1、第2、第3昇温工程の昇温速度は、それぞれ5~10°C/分、0.3

~0.6°C/分、1.0~2.0°C/分とすることが好ましい。また、保持温度は600~620°C、保持時間は7~10時間とすることが好ましい。400°C以下で徐昇温しているのは、熱分解を促進するためであり、保持温度を600~620°Cにしたのは、これ以上の温度では誘電体が焼結を開始して脱バインダーが進まなくなるためである。チタン酸バリウム系、チタン酸ストロンチウム系の場合は、800°Cまで焼結を開始しないので保持温度を750~800°Cにし、保持時間を半分の3.5~5時間にして行う。

【0029】また、図2に示したように、バーンアウト

工程を昇温工程から完全に独立させて行なう場合には、バーンアウト後に、冷却するが、その降温速度は、5～10°C／時間程度が好ましい。

【0030】以上のようにしてバーンアウトを完了したコンデンサは、上記のように900～1050°Cで、2～4時間で焼成される。昇・降温速度は、5°C／分程度が好ましい。焼成雰囲気は銅の平衡酸素分圧より低く、かつ誘電体を還元する酸素分圧より高い酸素分圧範囲を選ばなければならない。

【0031】本発明において、製造されたコンデンサは、加速寿命が0.5時間以上、特に1時間以上になることが望ましく、そのためには残留炭素量を150ppm、特に80ppm以下にする必要がある。

【0032】上記残留炭素量の下限は特にないが、現在のところ、30ppm程度である。また、上記加速寿命時間の上限は特にないが、現在のところ10時間程度である。

【0033】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0034】0.95モルのPb_{(Mg_{1-x}Nb_x)O}と0.05モルのPbTiO₃から構成された鉛系複合ペロブスカイトに対し、1モル%のMgO、0.2wt%のMnCO₃および0.5モル%のPbSiO₃を添加した粉末混合物（これを誘電体材料Aと称す）、(Ba_{1-x}Sr_x, Ca_{1-x})_(TiO₃, ZrO₂)に4BaO·Al₂O₃·2BO₃のガラス成分を7wt%添加した粉末混合物（これを誘電体材料Bと称す）、および0.95モル(Sr_{1-x}Pb_x, Ca_{1-x})_(Ti_{1-x}Sn_x)と0.05モルのBi₂O₃からなる粉末組成物に5wt%の(0.06Li₂O·0.54BaO·0.2B₂O₃·0.2SiO₂)からなる還元防止材を添加した粉末混合物（これを誘電体材料Cと称す）を、それぞれメタクリル系バインダを用いてシート成形し、印刷法により銅電極を付設して、40層積層した。積層体のサイズは3.65mm（縦）×1.85mm（横）×1.05mm（厚み）であった。

【0035】次いで、マグネシア板上に、マグネシア製の高さ5mmのスペーサを介してこれもマグネシア製の網

状セッターを配したものに、マグネシア板上には表1に示した量のCu₂O粉を敷き、上記マグネシア製の網状セッター上には表1に示した個数の上記積層体を配置し、その他の条件も表1に示した条件として、炉中で、誘電体材料Aを用いたものでは、室温から200°Cまでは5°C／分、200°Cから400°Cまでは0.6°C／分、400°Cから620°Cまでは1.2°C／分の昇温速度で620°Cまで加熱し、この温度に8時間保持したのち、5°C／分の降温速度で冷却した。また、誘電体材料

B、Cを用いたものでは、保持温度を800°C、保持時間を4時間とした以外は上記と同様の温度条件でバーンアウトを行なった。この際の雰囲気としては、窒素と水素の混合ガスを所定の温度に維持した水の中にバーニングさせて水蒸気を飽和させたものを用いた。なお、サンプルNo.3および7における酸素導入は、雰囲気における酸素濃度が、室温から300°Cまで5000ppm、300°Cをこえて400°Cまで500ppm、400°Cをこえて620°Cまで20ppm、620°Cでの保持工程（8時間）から冷却工程は0ppmとそれなるように行なった。

【0036】このようにして、表1に示す条件の雰囲気を形成させバーンアウトしたのち、誘電体材料Aのものについては、酸素分圧 $\log P_{O_2}$ が-8.0で950°C-4時間、誘電体材料B、Cのものについては、酸素分圧 $\log P_{O_2}$ が-7.0で1000°C-2時間焼成することにより3.2mm×1.6mm×0.9mmの寸法の焼結体（層数：40、層間：10μm）（試料No.1～15）を得た。

【0037】このようにして得られる試料の焼成前の平均残留炭素量および焼成後の平均加速寿命時間を測定した結果を表1に示した。残留炭素量は、誘導加熱型非分散赤外分析計（堀場製作所、EMIA-520）で測定した。また、加速寿命時間は200°C、80Vの条件で測定した。なお、加速寿命時間の測定は、1時間で停止したので、表1の加速寿命時間の欄の「1.0」は1時間以上を意味する。

【0038】

【表1】

表 1

試料 No.	誘電体材料 注1) 注2)	処理量 g	バーンアウト条件			当り酸化 時間(hrs)	加速評価 時間(hrs)	備考
			空氣流量 (l/m)	水素濃度 (ppm)	炉内温度 (°C)			
1	A	100	0.46	1	200	30	なし	0
2	A	500	2.3	1	200	30	なし	0
3	A	500	2.3	1	200	30	あり	0
4	A	500	2.3	5	200	30	なし	0
5	A	500	2.3	1	200	30	なし	0.005
6	*A	500	2.3	1	200	30	なし	0.01
7	A	3000	13.8	1	200	30	あり	0
8	A	3000	13.8	1	200	30	なし	0
9	*A	3000	13.8	1	200	30	なし	0.01
10	*A	3000	13.8	1	200	30	なし	0.015
11	*A	3000	13.8	1	200	30	なし	0.05
12	*A	3000	13.8	1	5000	60	なし	0.015
13	A	3000	13.8	1	6000	60	なし	0.015
14	*B	3000	13.8	1	200	30	なし	0.015
15	*C	3000	13.8	1	200	30	なし	0.015

注1) * = 実施例
 注2) A = Pb_{0.7}(Nb_{0.5}Mn_{0.5})_{0.8}Ti_{0.2}O₃+15ppmSiO₂+0.5%KPSiO₃,
 B = (Ba_{0.8}Sc_{0.2}Ce_{0.1})_{0.9}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃+7wt% (BaO·Al₂O₃·2SiO₂)
 C = (Sr_{0.8}Sc_{0.2}Pb_{0.1})_{0.9}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃+5wt% Ba_{0.1}O_{1.1}+5wt% (0.06Li₂O·0.54BaO·0.28Al₂O₃·0.23SiO₂)

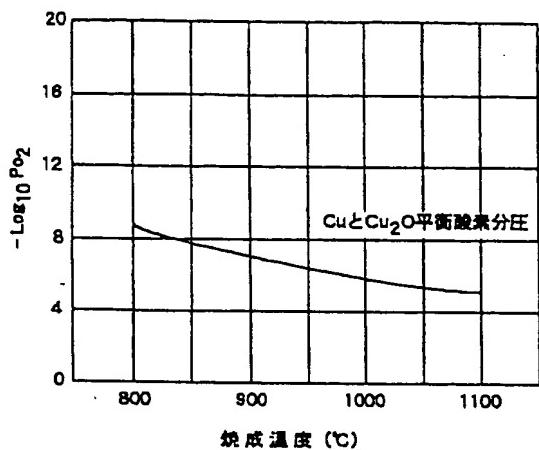
注3) 棒筒体のサイズ: 3. 2 mm (横) × 1. 6 mm (横) × 0. 9 mm (厚み) 、 4.0 mm

【0039】この表から明らかなように、本発明の方法により得られたコンデンサは、いずれも残留炭素が少なく、長寿命である。また、本発明の実施例の試料においては、処理炉内での位置にかかわらず、その特性のバラツキがほとんどなかった。特に、本発明の方法の効果は、コンデンサの処理量が多くなるほど顕著である。なお、試料4のように炉内に導入する混合ガスの流

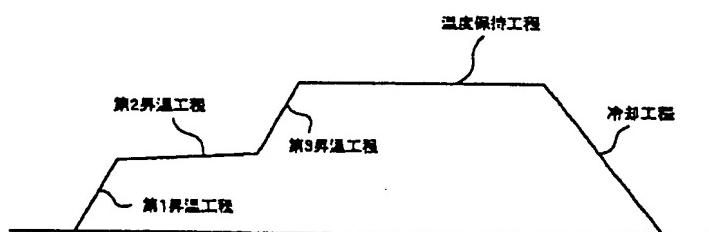
量を増大すれば、得られたコンデンサは、その残留炭素が少なく、長寿命となるが、混合ガスを多く導入すると、それだけコスト増となるので望ましくない。

【図面の簡単な説明】
 40 【図1】動的平衡酸素分圧を示すグラフ図である。
 【図2】本発明によるバーンアウトの温度パターンの1例を示す図である。

【図1】



【図2】



(2)

JP 08-167536 A

(11) Publication number : 08-167536 (51) Int.CI. H01G 4/12
(43) Date of publication of application : 25.06.1996 // C04B 35/64

(21) Application number : 06-333042 (71) Applicant : TDK CORP
(22) Date of filing : 14.12.1994 (72) Inventor : KOSAKA YOSHIO
SAWAMURA KENTARO
TAKAHASHI TORU

(54) MANUFACTURE OF COPPER-INSIDE ELECTRODE LAMINATED CERAMIC CAPACITOR

(57) Abstract:

PURPOSE: To lower residual carbon without oxidizing inside copper electrode by performing burnout to be performed prior to firing in the presence of copper oxide in a mixed atmosphere of steam, inactive gas and a specific amount of hydrogen while holding it at a temperature between a room temperature and a temperature less than a starting temperature of ceramic firing.
CONSTITUTION: Burnout to be performed prior to firing is performed in the presence of copper oxide in a mixed atmosphere of steam and inactive gas less than 5000ppm while holding it at a temperature from a room temperature to a temperature less than firing starting temperature of ceramic. Oxygen supplied from copper oxide is excluded from being taken in by copper used as an inside conductor so that there is no danger of oxidation of a copper-inside electrode. Accordingly, residual carbon can be lowered with no oxidation of the inside copper electrode even in abundance treatment and especially, in the case of having a lead group composite perovskite as a dielectric, lowering of a specific dielectric constant and lowering of insulating resistance due to diffusion of residual carbon and copper oxide can be prevented.

Disclaimer

This is a machine translation performed by NCIPI (<http://www.ipdl.ncipi.go.jp>) and received and compiled with PatBot (<http://www.patbot.de>).
PatBot can't make any guarantees that this translation is received and displayed completely!

Notices from NCIPI

Copyright (C) JPO, NCIPI

The JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] They are the bottom of existence of copper oxide, a steam, inert gas, and 5000 ppm about the burnout which performs copper in advance of baking in the manufacture approach of the stacked type ceramic condenser used as an internal electrode. The manufacture approach of the copper internal electrode laminating ceramic condenser characterized by carrying out by holding to the temperature of under the baking initiation temperature of a ceramic from a room temperature in a mixed ambient atmosphere with the following hydrogen.

[Claim 2] The manufacture approach of the copper internal electrode laminating ceramic condenser of claim 1 which considered the amount of said oxidization copper used as 0.01 mols or more of unit volume (cm³) hits of a stacked type ceramic condenser.

[Claim 3] The whole stacked type ceramic condenser product which performs a burnout at once is 3 cm. The manufacture approach of the copper internal electrode laminating ceramic condenser of claims 1 or 2 which they are above.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of a copper internal electrode laminating ceramic condenser.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is related with the stacked type ceramic condenser which uses copper as an internal electrode. As what various kinds of proposals are made for some time, and uses lead system compound perovskite as a dielectric JP, 2-60046, B, JP, 3-29019, B, JP, 6-30317, B, JP, 6-46619, B, a JP, 63-158431, A - No. 158441 official report, What was indicated by JP, 2-22806, A etc. is known and what was indicated by JP, 63-246810, A etc. as what uses a barium titanate system as a dielectric is known. What was indicated by JP, 6-66219, B etc. as what uses a strontium titanate system as a dielectric is known.

[0003] Even if it calcinates each of these dielectrics by below the copper melting point and below copper balanced oxygen tension, the device possessing low-temperature-sintering nature and reducibility-proof is made so that it may sinter without degradation of dielectric characteristics.

[0004] By the way, when manufacturing such a laminating ceramic condenser, it is necessary to carry out the burnout of the binder added on the occasion of shaping of the ceramics in an oxidizing atmosphere in advance of a baking process, but in order that it may tend [very] to oxidize, copper produces an oxide in the case of a burnout, and this diffuses it in a dielectric and it causes quality degradation. Moreover, if a burnout is performed in the reducing atmosphere to which copper does not oxidize in order to avoid such un-arranging, disassembly of a binder will become inadequate and will cause carbon residue generating.

[0005] In order to solve such a problem, after using a copper acid ghost instead of copper as a raw material of an internal electrode until now and carrying out a burnout in air, many approaches of carrying out reduction processing and forming a copper electrode are proposed (JP, 62-203321, A, JP, 63-15407, A, JP, 63-15408, A, JP, 63-250809, A, JP, 63-254714, A, JP, 62-265411, A, JP, 64-89311, A).

[0006] Although these approaches are very leading approaches at the point of

performing a burnout completely, they bring about a poor contact with a dielectric with contraction of an internal electrode in the case of reduction processing, and have the fault that this produces the variation in electrostatic capacity.

[0007] On the other hand, although the method of using a copper alloy for an internal electrode and reducing diffusion of a copper acid ghost is also proposed (JP,62-210611,A), a copper alloy has the fault of specific resistance being large and not escaping spoiling the property of the desirable low specific resistance of copper original upwards, and becoming cost quantity.

[0008] Then, in case the stacked type ceramic condenser which this invention persons use lead system compound perovskite as a dielectric, and uses copper as an internal electrode is manufacturedDecline in the specific inductive capacity by carbon residue, formation of a short life by diffusion of copper oxide by which it is accompanied by the conventional approach, It sets to JP,5-90066,A for the purpose of manufacturing the lead system perovskite dielectric which can conquer faults, such as variation in the electrostatic capacity by contraction of an internal electrode, and can obtain the multilayer capacitor of the outstanding product. In manufacturing the dielectric for multilayer capacitors which performs processing of temporary quenching, grinding, shaping, a burnout, and baking to raw material mixture, and becomes it from lead system compound perovskiteA burnout is performed in the mixed-gas ambient atmosphere of hydrogen, a steam, and inert gas. In and the temperature requirement from a room temperature to 600 degrees CAnd it is 0.01-1000 ppm about the hydrogen concentration in this mixed gas. It is a formula [0009] when the mole ratio of hydrogen and a steam is used as [hydrogen/steam], while maintaining at the range.

[Equation 1]

$$-8 \leq \log [\text{水素}/\text{水蒸気}] \leq -2$$

[0010] The manufacture approach of the dielectric for multilayer capacitors characterized by controlling so that ***** is maintained was proposed.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In little processing, to be sure, the approach of above-mentioned JP,5-90066,A is effective, but the size of a capacitor needs to become large, or since its carbon residue will not decrease if the processing number increases, it needs to increase the flow rate of mixed gas, or it needs to extend the holding time of heat treatment. Moreover, although it is possible to introduce the oxygen of the concentration of extent which does not oxidize a copper internal electrode the early stages of a burnout, and the middle as this cure, and the facilitatory effect of a burnout is accepted, since conditions for stability are narrow, if an oxygen density is not strictly managed according to throughput, there is a fault which oxidizes a copper internal electrode.

[0012] Moreover, although a dielectric is returned by the cracked gas of the binder generated from the capacitor itself in abundant processing, and metal lead deposits on a front face and it becomes impossible to stabilize and calcinate on it when using lead system compound perovskite as a dielectric, it is effective to introduce oxygen the early stages of a burnout and the middle also as this cure. However, if it is going to calcinate by arranging many capacitors on a processing plate in this case, available oxygen density ranges differ by the capacitor of a center section, and the capacitor of a periphery, in the oxygen density which metal lead does not generate on the capacitor front face of a center section, the copper internal electrode of the capacitor of a periphery will be oxidized and a uniform burnout will not be made.

[0013] Then, this invention attaches copper to the stacked type ceramic condenser used as an internal electrode. [in case a burnout is performed, when reducing carbon residue and using lead system compound perovskite as a dielectric especially, without oxidizing a copper internal electrode also in abundant processing]A burnout is performed without making the capacitor front face of a

center section generate metal lead. It aims at offering the manufacture approach of a copper internal electrode laminating ceramic condenser that the stacked type ceramic condenser of a high life without the decline in specific inductive capacity and the fall of insulation resistance by diffusion of carbon residue or copper oxide can be manufactured.

[0014]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by this invention of following the (1) - (3).

(1) They are the bottom of existence of copper oxide, a steam, inert gas, and 5000 ppm about the burnout which performs copper in advance of baking in the manufacture approach of the stacked type ceramic condenser used as an internal electrode. The manufacture approach of the copper internal electrode laminating ceramic condenser characterized by carrying out by holding to the temperature of under the baking initiation temperature of a ceramic from a room temperature in a mixed ambient atmosphere with the following hydrogen.

(2) The manufacture approach of the copper internal electrode laminating ceramic condenser the above (1) which considered the amount of said oxidization copper used as 0.01 mols or more of unit volume (cm³) hits of a stacked type ceramic condenser.

(3) The whole stacked type ceramic condenser product which performs a burnout at once is 3 3cm. The above (1) which it is above, or the manufacture approach of the copper internal electrode laminating ceramic condenser of (2).

[0015]

[Function and Effect] At this invention, they are the bottom of existence of copper oxide, a steam, inert gas, and 5000 ppm. Since it was made to perform a burnout in the mixed ambient atmosphere with the following hydrogen, when oxygen is needed in the pyrolysis temperature field of the early stages of the burnout of the binder in a ceramic, and the middle, the above-mentioned oxidization copper supplies oxygen automatically, and it is effective in promoting the burnout of a low moderate temperature field. Moreover, since the oxygen supplied from the above-mentioned copper oxide is not incorporated by the copper used as an inner conductor, there is no possibility that a copper internal electrode may oxidize in it.

[0016] Therefore, a burnout can be performed without making those front faces generate metal lead about all the capacitors that carried out the a large number juxtaposition, when carbon residue can be reduced and it uses lead system compound perovskite as a dielectric especially, without oxidizing a copper internal electrode also in abundant processing, and the stacked type ceramic condenser of a high life without the decline in specific inductive capacity and the fall of insulation resistance by diffusion of carbon residue or copper oxide can be manufactured.

[0017]

[Elements of the Invention] Hereafter, the concrete configuration of this invention is explained to a detail.

[0018] In this invention, although the ceramic dielectric for stacked type ceramic condensers should just be reducibility-proof low-temperature-sintering material sintered without property degradation by below the leaden melting point and below copper balanced oxygen tension, it specifically uses ceramics, such as lead system compound perovskite, a barium titanate system, and a strontium titanate system, as a principal component. Incidentally, the copper melting point is 1083 degrees C, therefore, as for the sintering temperature of the ceramic dielectric used by this invention, it is desirable that it is about 900-1050 degrees C lower than it. Moreover, copper balanced oxygen tension is shown in drawing 1.

[0019] Fundamentally, the above-mentioned lead system compound perovskite used as a dielectric for multilayer capacitors is formula Pb(Mg₁ / 3 Nb 2/3) O₃-PbTiO₃. Although what has a presentation can be mentionedWhat introduced calcium atom into some Pb atoms in the component of A site of the presentation in addition to

this, What combined nickel, W, Fe, Mg, Nb, and Mn in the component of B site so that an average valence might turn into tetrivalence can use for these what added the oxide of alkaline earth metal, copper oxide, a lead silicate, etc. further.

[0020]what introduced Sr atom and calcium atom into some Ba atoms in the component of A site, and introduced Zr atom into some Ti atoms in the component of B site as the above-mentioned barium titanate series ceramics -- 4 BaO-aluminum₂O₃ and 2Ba 2O₃ etc. -- what added the glass component can be mentioned.

[0021]Moreover, what added Bi 2O₃ and reduction prevention material can be mentioned to what introduced Pb atom and calcium atom into some Sr atoms in the component of A site, and introduced Sn atom into some Ti atoms in the component of B site as strontium titanate series ceramics. As reduction prevention material, the glass (however, R inside of Mg, calcium, Sr, and Ba at least kind) component of aLi₂O-bRO-cB 2O₃ (1-a-b-c), SiO₂, etc. can be used.

[0022]the oxide of the metal with which the above ingredients constitute it, for example, lead system compound perovskite, -- PbO, MgO, Nb 2O₃, TiO₂, the oxide of alkaline earth metal, and PbSiO₃ etc. -- or the compound which can generate these oxide by baking is mixed at a rate that finally a desired presentation is acquired, and after carrying out temporary quenching, the obtained temporary-quenching object is ground and it is obtained. And a multilayer capacitor adds and fabricates a binder, for example, (meta), an acrylic-acid (ester) system binder, into these ingredients, and is manufactured by finally calcinating at 900-1050 degrees C through the process of desiccation and a burnout. And it sets to this invention and they are a steam, inert gas, and 5000 ppm under existence of copper oxide about the process of said burnout. It is required to carry out in a mixed-gas ambient atmosphere with the following hydrogen.

[0023]It sets to this invention and is oxygen O₂ required for the burnout of a binder. It supplies using copper oxide. What is necessary is just to use CuO or Cu₂O as copper oxide. Such oxidization copper is O₂ [required for a burnout]. When amounts run short, it is O₂ of only a complement automatically. A burnout is promoted effectively, without controlling the oxygen tension in an ambient atmosphere good, and oxidizing the copper of an internal electrode, since it discharges and supplies. Although copper oxide may be fine particles, since it will tend to adhere if it has the same debinder effectiveness, and it is contacted for a processing chip when it is fine particles even if the sintering block of 10mm(length) x50mm(width) x10mm (thickness) extent is used for it, using a sintering block rather tends to handle it. When using the sintering block of oxidization copper, a processing tip can be placed on this block as it is.

[0024]As for the amount of oxidization copper, it is desirable 0.01 mols of unit volume (cm³) hits of a multilayer capacitor with and that it is especially 0.015 mols. The facilitatory effect of a burnout is seldom no longer accepted to be less than [this]. Moreover, since only the oxygen of the complement according to throughput is supplied from CuO or Cu₂O and a copper internal electrode moreover is not oxidized, if the fault of handling is removed, it will be infinite in the amount of CuO or Cu₂O. For this reason, compared with the case where oxygen is introduced into a setting ambient atmosphere, several steps of managements become easy, and the facilitatory effect of a burnout is also more than an EQC. Furthermore, although a dielectric is returned by the cracked gas of the binder generated from the capacitor itself in abundant processing, and metal lead deposits on a front face and it becomes impossible to stabilize and calcinate on it when using lead system compound perovskite as a dielectric, there is the approach of introducing oxygen into a setting ambient atmosphere as this cure. However, in this case, in the oxygen density which metal lead does not generate on the capacitor front face of the center section of the processing plate, the copper internal electrode of the capacitor of a periphery is oxidized and a uniform burnout is not usually made. However, since only the required

amount of oxygen is supplied when using the oxygen from oxidization copper, the burnout of the binder of the whole capacitor can be carried out to homogeneity. Especially this effectiveness is increased by making CuO or Cu₂O exist near the multilayer capacitor to process (for example, directly under). While setting the capacitor which should arrange the processing plate which was excellent in the permeability of reticulated ** through the spacer on plate-like part material, and should be processed on this processing plate in order to arrange copper oxide in this way for example, ***** is good in copper oxide on the above-mentioned plate-like part material. Preferably, several steps of above-mentioned structures are repeated up and down, and many capacitors are processed. Specifically, the amount of the chip capacitor processed in this invention is 3 3cm at the whole product. It is desirable that it is above. If there is especially no upper limit of this throughput and it spreads and says, it will be decided by the volume of the soak section of a heat treating furnace. In addition, although it is suitable for processing of many capacitors, especially the approach of the burnout of this invention can be preferably used, also when processing small quantity.

[0025]The above-mentioned steam has the operation which promotes removal of the carbon residue produced by the hydrocarbon contained in a binder, or the burnout. For example, a hydrocarbon and carbon react with a steam according to the reaction formula shown below, serve as a gas, and disperse out of a system.

$CmHn+mH_2O \rightarrow mCO + (n+2m)/2H_2C + H_2O \rightarrow CO + 2H_2$ [0026] Nitrogen gas, argon gas, etc. can be used as the above-mentioned inert gas.

[0027]As a flow rate of inert gas, when processing, for example with the tubular heat treating furnace of 130mmphi extent, what is necessary is just about 0.2-1.0L./minute. Although there is no bad influence in the debinder effectiveness, it will become advantageous to increase the flow rate of inert gas further also in respect of a manufacturing cost, since the equivalent debinder effectiveness is acquired in the above-mentioned flow rate range, if the oxidization copper of optimum dose is made to exist, without promoting the debinder effectiveness. Moreover, although it is not necessary to necessarily use the above-mentioned hydrogen, it is desirable to use, since there is an operation which removes carbon residue. In addition, hydrogen concentration [in / in case hydrogen is introduced / an ambient atmosphere] is 5000 ppm. It is 0.01-5000 ppm preferably hereafter. It introduces so that it may become. Hydrogen concentration is 0.01 ppm. In the following, this operation becomes inadequate and, on the other hand, it is 5000 ppm. When it exceeds, the oxide in a dielectric is returned, for example, in a lead system dielectric constituent, metal lead is deposited, insulation resistance falls, and it becomes impossible to achieve the function as a capacitor.

[0028]As for a burnout, about a lead system compound perovskite system, it is desirable in the above-mentioned ambient atmosphere to carry out by the temperature pattern of drawing 2. That is, as for a temperature up process, it is desirable the 1st temperature up process from a room temperature to about 200 degrees C, and after this 1st temperature up process to consist of three processes of the 3rd temperature up process to retention temperature the 2nd temperature up process to about 400 degrees C, and after this 2nd temperature up process. Here, as for the programming rate of the 1st, 2nd, and 3rd temperature up process, it is desirable to consider as a part for part 1.0-2.0-degree-C/for part 0.3-0.6-degree-C/for 5-10-degree-C/, respectively. Moreover, it is desirable to make retention temperature into 600-620 degrees C, and to make the holding time into 7 - 10 hours. It is made ***** for promoting a pyrolysis below 400 degrees C, and retention temperature was made into 600-620 degrees C for a dielectric starting sintering at the temperature beyond this, and a debinder not advancing. In the case of a barium titanate system and a strontium titanate system, since sintering is not started to 800 degrees C, retention temperature is made into 750-800 degrees C, and it performs the holding time over 3.5 - 5 hours of one half.

[0029] Moreover, although it cools after a burnout in making a burnout process become independent of a temperature up process completely and performing it, as shown in drawing 2, the temperature fall rate has a desirable hour in about 5-10 degrees C /.

[0030] The capacitor which completed the burnout as mentioned above is 900-1050 degrees C as mentioned above, and is calcinated in 2 - 4 hours. A **** temperature fall rate has a desirable minute in about 5 degrees C /. The oxygen tension range in which a firing environments is lower than copper balanced oxygen tension, and it is higher than the oxygen tension which returns a dielectric must be chosen.

[0031] It is desirable for accelerated aging to become in 1 hours or more for 0.5 hours or more, and, especially for that purpose, especially the capacitor manufactured in this invention is 80 ppm 150 ppm about the amount of carbon residue. It is necessary to make it below.

[0032] Now, especially the minimum of the above-mentioned amount of carbon residue is 30 ppm, although there is nothing. It is extent. Moreover, although there is especially no upper limit of the above-mentioned accelerated-aging time amount, now, it is about 10 hours.

[0033]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is shown and this invention is further explained to a detail.

[0034] Pb(Mg₁ / 3 Nb 2/3) O₃ [0.95-mol] As opposed to the lead system compound perovskite which consisted of 0.05-mol PbTiO(s) 30ne-mol % of MgO, and 0.2wt% MnCO₃ And 0.5-mol % of PbSiO₃ Added powder mixture (this is called dielectric materials A), (Ba0.5 Sr0.3 calcium0.1) 4 BaO-aluminum2 O₃ and 2B O₃ (TiO0.95Zr0.05) It is a glass component 7wt(s)% Added powder mixture (this is called dielectric materials B), And 0.95 mols () [Sr0.55Pb0.3] powder mixture which added the reduction prevention material which consists of (0.06Li₂O-0.54BaO, 0.2 B-2 O₃, and 0.2SiO₂) of calcium0.15 (Ti0.95Sn0.05) and 0.05-mol Bi 2O₃ from -- the becoming powder constituent -- 5wt(s)% (this)dielectric materials C -- calling -- sheet forming was carried out using the methacrylic system binder, respectively, the copper electrode was attached by print processes and the 40-layer laminating was carried out. The size of a layered product was 3.65mm(length) x1.85mm(width) x1.05mm (thickness).

[0035] To subsequently, the thing which this also matched with the reticulated setter made from a magnesia through the spacer with a height [made from a magnesia] of 5mm on the magnesia plateAs conditions which covered with the Cu₂ O powder of the amount shown in Table 1 on the magnesia plate, have arranged the above-mentioned layered product of the number shown in Table 1 on the reticulated setter made from the above-mentioned magnesia, and also showed other conditions in Table 1, all over a furnaceFrom part 200 degrees C for 5-degree-C/, after a room temperature to 200 degrees C heated part 400 degrees C for 0.6-degree-C/to 620 degrees C to 620 degrees C with 1.2-degree-C programming rate for /and held them to this temperature for 8 hours, at the thing using dielectric materials A, they cooled 400 degrees C at the temperature fall rate for 5-degree-C/to them. Moreover, at the thing using dielectric materials B and C, the burnout was performed on the same temperature conditions as the above except having made retention temperature into 800 degrees C, and having made the holding time into 4 hours. What carried out bubbling as an ambient atmosphere in this case into the water which maintained the mixed gas of nitrogen and hydrogen to predetermined temperature, and saturated the steam was used. In addition, it reaches sample No.3, and the oxygen density in an ambient atmosphere surpasses 5000 ppm and 300 degrees C from a room temperature to 300 degrees C, the oxygen installation in 7 has it for 500 ppm and 400 degrees C to 400 degrees C, and a cooling process is 0 ppm from a maintenance process (20 ppm and 620 degrees C) (8 hours) to 620 degrees C. It carried out so that it might become, respectively. [good]

[0036] thus, after making the ambient atmosphere of the conditions shown in Table 1 form and carrying out a burnout, about the thing of dielectric materials

AOxygen tension logPo2 By -8.0, about the thing of dielectric materials B and C for 950 degrees C - 4 hours Oxygen tension logPo2 It is 3.2mmx1.6mmx0.9mm by calcinating 1000 degrees C by -7.0 for -2 hours. The sintered compact (number of layers; between 40 and layers 10 micrometers) (sample No.1-15) of a dimension was obtained.

[0037] Thus, the result of having measured the amount of average carbon residue before baking of the sample obtained and the average accelerated-aging time amount after baking was shown in Table 1. The amount of carbon residue was measured with the induction-heating type non-distributing infrared analyzer (Horiba, EMIA-520). Moreover, accelerated-aging time amount is 200 degrees C and 80V. It measured on conditions. In addition, since measurement of accelerated-aging time amount stopped in 1 hour, "1.0" of the column of the accelerated-aging time amount of Table 1 means 1 hours or more.

[0038]
[Table 1]

試料 No.	試験材料 注1) 注2)	処理量 注3) kg	空素流量 (l/n)	水素濃度 (ppm)	ホウ酸濃度 (C)	バーンアウト条件		残留炭素量 ppm)	当り酸化 鋼量(%)	加速評定 時間(hrs)	備考
						ガスVol. %	ガスVol. %				
1	A	100	0.46	1	200	30	なし	0	80	1.0	
2	A	500	2.3	1	200	30	なし	0	250	0.1	
3	A	500	2.3	1	200	30	あり	0	100	0.7	
4	A	600	2.3	5	200	30	なし	0	80	1.0	
5	A	500	2.3	1	200	30	なし	0.005	200	0.2	
6	*A	500	2.3	1	200	30	なし	0.01	100	0.7	
7	A	3000	13.8	1	200	30	あり	0	200	0.2	クラック
8	A	3000	13.8	1	200	30	なし	0	500	<0.1	
9	*A	3000	13.8	1	200	30	なし	0.01	100	0.7	
10	*A	3000	13.8	1	200	30	なし	0.015	80	1.0	
11	*A	3000	13.8	1	200	30	なし	0.05	80	1.0	
12	*A	3000	13.8	1	5000	60	なし	0.015	80	1.0	
13	A	3000	13.8	1	6000	60	なし	0.015	80	0.2	試験体選元
14	*B	3000	13.8	1	200	30	なし	0.015	80	1.0	
15	*C	3000	13.8	1	200	30	なし	0.015	80	1.0	

注1) * = 実施例

注2) A = Pb₂(Nb₂O₅)₂ + TiO₂ + 0.5MnPSiO₃

B = Ba₂(Sr₂O₃)₂Ca₂O₅ + TiO₂ + 0.5MnPSiO₃

C = (Ba₂Si₂O₅(Sr₂O₃)(Ca₂O₅))₂ + TiO₂ + 0.5MnPSiO₃

注3) 試験体のサイズ: 3.2mm(横) × 1.6mm(横) × 0.9mm(厚み)、4.0mm

[0039] There is little carbon residue and each capacitor obtained by the approach

of this invention has it so that clearly from this table. [long lasting] Moreover, in the sample of the example of this invention, there was almost no variation in the property irrespective of the location in a processing furnace. Especially the effectiveness of the approach of this invention is remarkable indeed, if the throughput of a capacitor increases. In addition, if the flow rate of the mixed gas introduced in a furnace like a sample 4 is increased, although there is little the carbon residue and it becomes long lasting, if many mixed gas is introduced, since the obtained capacitor will become an increase of cost so much, it is not desirable.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

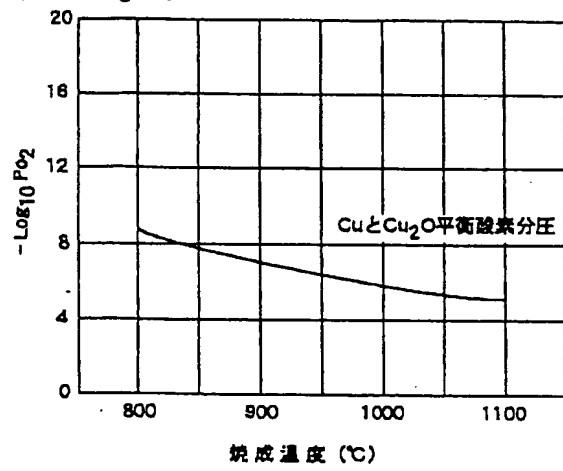
[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graphical representation showing the balanced oxygen tension of **.

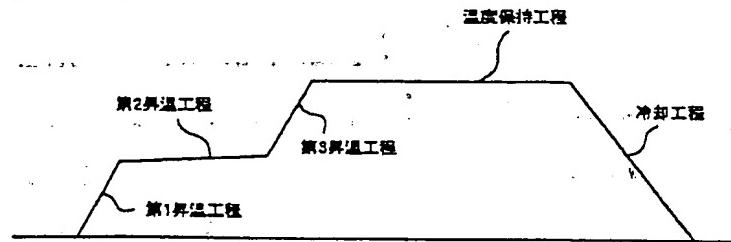
[Drawing 2] It is drawing showing one example of the temperature pattern of the burnout by this invention.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



DOCKET NO: P1999,0008

SERIAL NO: 09/736,266

APPLICANT: Feltz et al.

LERNER AND GREENBERG P.A.

P.O. BOX 2480

HOLLYWOOD, FLORIDA 33022

TEL. (954) 925-1100